

31. 3. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   6 月 1 8 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 7 4 1 3 2  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 7 4 1 3 2 ]

出   願   人            日 本 製 紙 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

REC'D 10 JUN 2004

WIPO

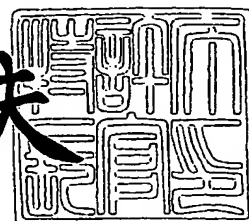
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   5 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 PA-5005

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26

【発明者】

【住所又は居所】 東京都北区王子 5 丁目 2 1 番 1 号 日本製紙株式会社  
商品研究所内

【氏名】 伊達 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000183484

【氏名又は名称】 日本製紙株式会社

【代理人】

【識別番号】 100074572

【弁理士】

【氏名又は名称】 河澄 和夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100126169

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田 淳子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 012553

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704982

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 感熱記録体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有することを特徴とする感熱記録体。

【請求項 2】 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにアクリルニトリルを含む請求項 1 記載の感熱記録体。

【請求項 3】 前記アクリル系ポリマーが、単量体成分としてさらにスチレンを含む請求項 1 または 2 記載の感熱記録体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との発色反応を利用した感熱記録体に関し、特にハンディターミナル用紙や配送伝票など屋外での使用に適した感熱記録体に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料と顕色剤との熱による発色反応を利用して記録画像を得る感熱記録体は、発色が非常に鮮明であることや、記録時に騒音がなく装置も比較的安価でコンパクト、メンテナンス容易であるなどの利点から、ファクシミリやコンピューター分野、各種計測器等に広く実用化されている。さらに最近では、ラベル、チケットの他、屋外計測用のハンディターミナルや配送伝票など、各種プリンター、プロッターの出力媒体として用途も急速に拡大しつつある。これらの用途の場合、屋外で使用されることが多く、雨などの水分や湿気、日光、真夏の車内の高温状態など、従来に比べて過酷な環境下での使用に耐える品質性能が必要となる。

## 【0003】

耐水性の改善に関しては、例えば特許文献1には、ポリビニルアルコール等の接着剤にイソシアナート系化合物を添加することが記載されているがまだ不十分である。酢酸ビニルエマルジョン、アクリルエマルジョンやSBRラテックスのような疎水性樹脂エマルジョンを感熱記録層の接着剤として使用することによって、耐水性を向上させることも知られているが、記録時にヘッドカス付着やステイキングが発生することがあり、使用に際して問題がある。また、特許文献2では接着剤としてコロイダルシリカとアクリル系ポリマーとの複合体を用いること、特許文献3では、自己架橋性アクリルエマルジョンとコロイダルシリカを用いることが提案されているが、屋外での使用に足る耐水性には及ばず、ヘッドカス付着も十分に抑えられるとは言い難い。

【特許文献1】 特開昭55-159993号公報

【特許文献2】 特開平9-207435号公報

【特許文献3】 特開平7-266711号公報

## 【0004】

一方、特許文献4には、ビニルシランとアクリル系単量体を乳化重合して得た共重合体を含有する水性エマルジョンにコロイダルシリカを配合した耐水性コーティング組成物が記載されている。

【特許文献4】 特公平3-47669号公報

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする問題】

本発明は、耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で、印字の際のカス付着が少ない感熱記録体を提供することを目的とする。

## 【0006】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有する

こと感熱記録体とすることにより、課題を解決するものである。

さらに、本発明では、前記アクリル系ポリマーが単量体成分としてアクリルニトリル、スチレンを含むものであることが有効である。

#### 【0007】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の感熱記録体を得るには、例えば、塩基性ロイコ染料および顕色剤をそれぞれバインダーとともに分散した分散液と、アクリル系ポリマー、コロイダルシリカ、顔料等その他必要な添加剤を加えて混合し、感熱記録層塗液を調製して支持体上に塗布乾燥して感熱記録層を形成することにより製造することができる。

#### 【0008】

本発明で用いられるアクリル系ポリマーとは、必須の単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるものであり、必要に応じて乳化剤等を用いて、この共重合体を含有する水性エマルジョンとして使用することができる。

#### 【0009】

アクリル系ポリマーを構成する成分である単量体のうち、アクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもアクリル酸ブチルが好ましい。

#### 【0010】

メタクリル酸アルキルとは、アルキル基の炭素数が1～10のものであり、具体的には、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル等が挙げられる。中でもメタクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0011】

ビニルシランとしては、具体的には、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリア

セトキシシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリス（メトキシエトキシ）シラン等が挙げられる。中でもビニルトリメトキシシランが好ましい。

#### 【0012】

さらに、これらと共重合体できる他の単量体としては、スチレン、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、アクリルアミド、アクリルニトリル、酢酸ビニル、飽和カルボン酸のビニルエステル等が挙げられる。中でも高強度の皮膜を形成するために、特にアクリルニトリルやスチレンを一部含有することが好ましい。また、これらを使用することにより良好な耐水性、印刷適性を得ることができる。

#### 【0013】

上記した各単量体の配合割合は、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの配合比が、アクリル酸アルキル100重量部に対してメタクリル酸アルキル10～900重量部、好ましくは20～500重量部である。ビニルシランは、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して0.5～10重量部、好ましくは1～5重量部である。また、他の単量体はそれぞれ、アクリル酸アルキルとメタクリル酸アルキルの合計量100重量部に対して10～900重量部、好ましくは20～500重量部である。

#### 【0014】

これらの単量体を重合開始剤または乳化剤の存在下で乳化重合することによって共重合体を得ることができる。重合方法としては、単量体の仕込み方法に特に制限は無く、一括方式、回分方式、連続送方式いずれでもよい。また、一部を先に重合した後、残部を連続的に送入する方式でもよい。重合開始剤、乳化剤としては特に限定されず通常のもので使用可能であり、例えば、脂肪酸アルカリ金属塩、アルキルエーテルカルボン酸アルカリ金属塩、アルキルベンゼンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルナフタレンスルホン酸アルカリ金属塩、アルキルスルホ酢酸アルカリ金属塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸アルカリ金属塩、高級アルコール硫酸エステルアルカリ金属塩、アルキルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸アルカリ金属塩、ポリオキシエ

チレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等を使用することができる。

#### 【0015】

次に、本発明において、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとは、それぞれに使用されて感熱記録層中に含有されることが重要である。コロイダルシリカをアクリル系樹脂成分中に導入した複合粒子タイプも知られているが、このような複合粒子はそれぞれに使用され混合された場合に比べて耐水性に劣り、本発明では用いられない。この理由は明らかではないが、アクリル系ポリマーとコロイダルシリカとの結合状態によるものと考えられる。複合粒子タイプでは、アクリル粒子の周囲にコロイダルシリカが重合結合によって強く結合しており、感熱記録層の接着剤として使用しても、コロイダルシリカの存在によってアクリル粒子同士が融着しにくくなり、成膜性が阻害されと考えられる。一方、混合されて共存する場合は、コロイダルシリカは吸着によってアクリル粒子に弱く結合し、アクリル粒子同士による成膜を妨げることがないため強固な膜が形成され、ひいては耐水性が向上するとともに、ヘッドカス付着やスティッキングも効果的に防止される考えられる。

#### 【0016】

本発明で用いられるコロイダルシリカは、無水珪酸の超微粒子を水中に分散させたコロイド溶液として使用される。コロイダルシリカの粒子の大きさは5～100nmのものが好ましく、より好ましくは10～50nmである。小さすぎるとコロイダルシリカ分散液の安定性が劣ったり、大きすぎるとアクリル系ポリマーとの結合が弱くなり、ヘッドカス付着やスティッキングが発生する原因となりやすい。また、コロイド溶液のpHは約7～10のものが好ましく使用される。

#### 【0017】

アクリル系ポリマーの配合量としては、感熱記録層100重量部（以下重量部は固形換算とする）に対して3～50重量部配合することが好ましく、より好ましくは5～30重量部である。少なすぎると耐水性が不足し、多すぎると感度低

下が起こりやすい。コロイダルシリカの好ましい配合量は、アクリル系ポリマー 100 重量部に対して 1～500 重量部が好ましく、より好ましくは 10～300 重量部である。少なすぎるとヘッドカス付着やスティッキングが発生したり、多すぎると感熱記録層塗料の経時安定性に問題が生じやすい。

### 【0018】

次に、本発明で使用する顕色剤としては、従来の感圧あるいは感熱記録紙の分野で公知のものはすべて使用可能であり、特に制限されるものではないが、例えば、活性白土、アタパルジャイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム等の無機酸性物質、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ヒドロキノンモノベンジルエーテル、4-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシジフェニルスルホン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスルホン、4-ヒドロキシフェニル-4'-ベンジルオキシフェニルスルホン、3, 4-ジヒドロキシフェニル-4'-メチルフェニルスルホン、特開平8-59603号公報記載のアミノベンゼンスルホンアミド誘導体、ビス(4-ヒドロキシフェニルチオエトキシ)メタン、1, 5-ジ(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-オキサペンタン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ブチル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸メチル、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 4-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、1, 3-ビス[ $\alpha$ -メチル- $\alpha$ -(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン、ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)スルフィド、2, 2'-チオビス(3-tert-オクチルフェノール)、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノール)、国際公開WO97/16420号に記載のジフェニルスルホン架橋型化合物等のフェノール性化合物、N, N'-ジ-m-クロロフェニルチオウレア等のチオ尿素化合物、p-クロロ安息香酸、没食子酸ステ

アリル、ビス [4- (n-オクチルオキシカルボニルアミノ) サリチル酸亜鉛]  
2水和物、4- [2- (p-メトキシフェノキシ) エチルオキシ] サリチル酸、  
4- [3- (p-トリルスルホニル) プロピルオキシ] サリチル酸、5- [p-  
(2-p-メトキシフェノキシエトキシ) クミル] サリチル酸の芳香族カルボン  
酸、およびこれらの芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、カ  
ルシウム、チタン、マンガン、スズ、ニッケル等の多価金属塩との塩、さらには  
チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、テレフタルアルデヒド酸と他の芳香族カ  
ルボン酸との複合亜鉛塩等が挙げられる。これらの顕色剤は、単独または2種以  
上混合して使用することもできる。

#### 【0019】

中でもジヒドロキシスルホン化合物や、国際公開WO 97/16420号に記  
載のジフェニルスルホン架橋型化合物、4-ヒドロキシ-4'-n-プロポキシ  
ジフェニルスルホンが好ましく用いられ、ジフェニルスルホン架橋型化合物は日  
本曹達(株)製商品名D-90として入手可能である。この他、特開平10-2  
58577号公報記載の高級脂肪酸金属複塩や多価ヒドロキシ芳香族化合物など  
の金属キレート型発色成分を含有することもできる。

#### 【0020】

次に、本発明で使用する塩基性ロイコ染料としては、従来の感圧あるいは感熱  
記録紙分野で公知のものは全て使用可能であり、特に制限されるものではないが  
、トリフェニルメタン系化合物、フルオラン系化合物、フルオレン系、ジビニル  
系化合物等が好ましい。以下に代表的な塩基性ロイコ染料の具体例を示す。また  
、これらの染料前駆体は単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0021】

<トリフェニルメタン系ロイコ染料>

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) -6-ジメチルアミノフタリド  
[別名クリスタルバイオレットラクトン]

3, 3-ビス (p-ジメチルアミノフェニル) フタリド  
[別名マラカイトグリーンラクトン]

<フルオラン系ロイコ染料>

3-ジエチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(m-メチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-n-オクチルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[a]フルオラン

3-ジエチルアミノ-ベンゾ[c]フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチルフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o、p-ジメチルアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)

フルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-クロロフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-エトキシエチル-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-p-メチルアニリノフルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジブチルアミノ-7-(o-フルオロアニリノ)フルオラン

### 【0022】

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(m-トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-ジ-n-ペンチルアミノ-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-プロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-シクロヘキシルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-キシルアミノ)-6-メチル-7-(p-クロロアニリノ)フルオラン

3-(N-エチル-p-トルイデノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-クロロ-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-イソブチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-(N-エチル-N-エトキシプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-(4-オキサヘキシル)-3-ジプロピルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン

2-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-メトキシ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-3-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-クロロ-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル)アミノアニリノフルオラン

2-ニトロ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-アミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-フェニル-6-メチル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-ベンジル-6-p-(p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2-ヒドロキシ-6-p-(p-フェニルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

3-メチル-6-p-(p-ジメチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジエチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

3-ジエチルアミノ-6-p-(p-ジブチルアミノフェニル) アミノアニリノフルオラン

2, 4-ジメチル-6-[ (4-ジメチルアミノ) アニリノ ] -フルオラン

### 【0023】

#### <フルオレン系ロイコ染料>

3, 6, 6'-トリス (ジメチルアミノ) スピロ [フルオレン-9, 3'-フタリド]

3, 6, 6'-トリス (ジエチルアミノ) スピロ [フルオレン-9, 3'-フタリド]

#### <ジビニル系ロイコ染料>

3, 3'-ビス- [2-(p-ジメチルアミノフェニル) -2-(p-メトキシフェニル) エチニル] -4, 5, 6, 7-テトラプロモフタリド

3, 3'-ビス- [2-(p-ジメチルアミノフェニル) -2-(p-メトキシ

フェニル) エテニル] - 4、5、6、7-テトラクロロフタリド

3、3-ビス- [1、1-ビス (4-ピロリジノフェニル) エチレン-2-イル] - 4、5、6、7-テトラプロモフタリド

3、3-ビス- [1- (4-メトキシフェニル) - 1- (4-ピロリジノフェニル) エチレン-2-イル] - 4、5、6、7-テトラクロロフタリド

<その他>

3- (4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル) - 3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) - 4-アザフタリド

3- (4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル) - 3- (1-オクチル-2-メチルインドール-3-イル) - 4-アザフタリド

3- (4-シクロヘキシルエチルアミノ-2-メトキシフェニル) - 3- (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) - 4-アザフタリド

3、3-ビス (1-エチル-2-メチルインドール-3-イル) フタリド

3、6-ビス (ジエチルアミノ) フルオラン- $\gamma$ - (3'-ニトロ) アニリノラクタム

3、6-ビス (ジエチルアミノ) フルオラン- $\gamma$ - (4'-ニトロ) アニリノラクタム

1、1-ビス- [2'、2'、2'', 2''-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] - 2、2-ジニトリルエタン

1、1-ビス- [2'、2'、2'', 2''-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] - 2- $\beta$ -ナフトイルエタン

1、1-ビス- [2'、2'、2'', 2''-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] - 2、2-ジアセチルエタン

ビス- [2、2、2'、2'-テトラキス- (p-ジメチルアミノフェニル) -エテニル] - メチルマロン酸ジメチルエステル

#### 【0024】

本発明において、感熱記録層に含まれる接着剤いわゆるバインダーとしては、前記のアクリル系ポリマーあるいはその水性エマルジョンとコロイダルシリカとを主として用いるが、塗料の流動性向上などのため、本発明の所望の効果を阻害

しない範囲で感熱記録層用接着剤として一般的に知られているものを用いることもできる。具体的には、重合度が200～1900の完全ケン化ポリビニルアルコール、部分ケン化ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、アマイド変性ポリビニルアルコール、スルホン酸変性ポリビニルアルコール、ブチラール変性ポリビニルアルコール、その他の変性ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、アセチルセルロースのようなセルロース誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、ポリスチレンおよびそれらの共重合体、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、ケトン樹脂、クマロ樹脂を例示することができる。これらの高分子物質は水、アルコール、ケトン、エステル、炭化水素等の溶剤に溶かして使用するほか、水または他の媒体中に乳化あるいはペースト状に分散した状態で使用し、要求される品質に応じて併用することも可能である。

#### 【0025】

また本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、従来公知の増感剤を使用することができる。かかる増感剤としては、エチレンビスアミド、モンタン酸ワックス、ポリエチレンワックス、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エタン、p-ベンジルビフェニル、 $\beta$ -ベンジルオキシナフタレン、4-ビフェニル-p-トリルエーテル、m-ターフェニル、1,2-ジフェノキシエタン、4,4'-エチレンジオキシービス-安息香酸ジベンジルエステル、ジベンゾイルオキシメタン、1,2-ジ(3-メチルフェノキシ)エチレン、1,2-ジフェノキシエチレン、ビス[2-(4-メトキシーフェノキシ)エチル]エーテル、p-ニトロ安息香酸メチル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(p-クロロベンジル)、シュウ酸ジ(p-メチルベンジル)、テレフタル酸ジベンジル、p-ベンジルオキシ安息香酸ベンジル、ジ-p-トリルカーボネート、フェニル- $\alpha$ -ナフチルカーボネート、1,4-ジエトキシナフタレン、1-ヒドロキシー-2-ナフトエ酸フェニルエステル、4-(m-メチルフェノキシメチル)ビフェニル、オルトトルエンスルホンアミド、パラトルエンスルホンアミ

ドを例示することができるが、特にこれらに制限されるものではない。これらの増感剤は、単独または2種以上混合して使用してもよい。

#### 【0026】

本発明で使用する顔料としては、シリカ、炭酸カルシウム、カオリン、焼成カオリン、ケイソウ土、タルク、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどの無機または有機充填剤などが挙げられる。このほかにワックス類などの滑剤、ベンゾフェノン系やトリアゾール系の紫外線吸収剤、グリオキザールなどの耐水化剤、分散剤、消泡剤、酸化防止剤、蛍光染料等を使用することができる。

#### 【0027】

また、本発明においては、上記課題に対する所望の効果を阻害しない範囲で、記録画像の耐油性等を付与する安定剤として、4, 4'-ブチリデン(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-ジ-tert-ブチル-5, 5'-ジメチル-4, 4'-スルホニルジフェノール、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、4-ベンジルオキシ-4'-(2, 3-エポキシ-2-メチルプロポキシ)ジフェニルスルホンエポキシレジン等を添加することもできる。

#### 【0028】

本発明の感熱記録体に使用する塩基性ロイコ染料、顕色剤、その他の各種成分の種類及び量は要求される性能及び記録適性に従って決定され、特に限定されるものではないが、通常、塩基性ロイコ染料1部に対して顕色剤0.5~10部、顔料0.5~10部程度が使用される。

#### 【0029】

上記組成から成る塗液を紙、再生紙、合成紙、フィルム、プラスチックフィルム、発泡プラスチックフィルム、不織布等任意の支持体に塗布することによって目的とする感熱記録シートが得られる。またこれらを組み合わせた複合シートを支持体として使用してもよい。

#### 【0030】

塩基性ロイコ染料、顕色剤並びに必要なに応じて添加する材料は、ボールミル、

アトライター、サンドグライダーなどの粉碎機あるいは適当な乳化装置によって数ミクロン以下の粒子径になるまで微粒化し、アクリルエマルジョン、コロイダルシリカおよび目的に応じて各種の添加材料を加えて塗液とする。塗布する手段は特に限定されるものではなく、周知慣用技術に従って塗布することができ、例えばエアナイフコーター、ロッドブレードコーター、ビルブレードコーター、ロールコーターなど各種コーターを備えたオフマシン塗工機やオンマシン塗工機が適宜選択され使用される。感熱記録層の塗布量は特に限定されず、通常乾燥重量で  $2 \sim 12 \text{ g/m}^2$  の範囲である。

#### 【0031】

本発明の感熱記録体はさらに、保存性を高める目的で高分子物質等のオーバーコート層を感熱記録層上に設けることが可能であるが、オーバーコート層がなくても本発明によれば高くかつ十分な耐水性が得られる。また、発色感度を高める目的で、顔料を含有した高分子物質等のアンダーコート層を感熱記録層の下に設けることもできる。支持体の感熱記録層とは反対面にバックコート層を設け、カールの矯正を図ることも可能である。また、各層の塗工後にスーパーカレンダーがけ等の平滑化処理を施すなど、感熱記録体分野における各種公知の技術を必適宜付加することができる。

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらに限定されるものではない。なお、各実施例中、特にことわらない限り「部」および「%」は、「重量部」、「重量%」を示す。

#### 【0033】

##### 【実施例1】

染料、顕色剤の各材料は、あらかじめ以下の配合の分散液をつくり、サンドグライnderで平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  になるまで湿式磨砕を行った。

##### <顕色剤分散液>

ジフェニルスルホン架橋型化合物（日本曹達（株）製；商品名D-90）

6.0部

10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

## &lt;染料分散液&gt;

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン (ODB-2)	3.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	6.9部
水	3.9部

## &lt;増感剤分散液&gt;

ステアリン酸アミド (平均粒径 0.4 $\mu\text{m}$ )	6.0部
10%ポリビニルアルコール水溶液	18.8部
水	11.2部

以下の分散液等を混合し、感熱記録層塗液を得た。この塗液を坪量  $50\text{ g/m}^2$  の上質紙に乾燥後の塗布量が  $6\text{ g/m}^2$  となるように塗布乾燥し、スーパーカレンダーでベック平滑度が  $200\sim600$  秒になるように処理し、感熱記録体を得た。なお、以下の実施例および比較例で用いられるアクリル系ポリマーの組成は表1および表2に示す。

顕色剤分散液	36.0部
染料分散液	13.8部
増感剤分散液	36.0部
水酸化アルミニウム 50%分散液	26.0部
ステアリン酸亜鉛 30%分散液	6.7部
アクリル系ポリマー a の水性エマルジョン (固形分 40%)	20.0部
コロイダルシリカ (平均粒径 12 nm、固形分 40%)	5.0部

## 【0034】

## [実施例 2～7]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー a に代えてアクリル系ポリマー

b ~ g の水性エマルジョン（各固形分 40%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0035】

##### [比較例 1、2]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマー a に代えてアクリル系ポリマー h、i の水性エマルジョン（各固形分 40%）を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0036】

##### [比較例 3]

感熱記録層の形成において、コロイダルシリカを配合しない以外は実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0037】

##### [比較例 4]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマーの水性エマルジョン 20.0 部とコロイダルシリカ 5.0 部の代わりに、ポリビニルアルコール（クラレ（株）製；商品名 PVA117、10%水溶液）60.0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0038】

##### [比較例 5]

感熱記録層の形成において、アクリル系ポリマーの水性エマルジョン 20.0 部とコロイダルシリカ 5.0 部の代わりに、アクリル酸エステル共重合体コロイダルシリカ水性エマルジョン（クリアントポリマー（株）製；商品名 ゼニール 8020、濃度 40%）20.0 部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして感熱記録体を得た。

#### 【0039】

上記の実施例および比較例で得られた感熱記録体について次の評価を行い、その結果を表 3 に示す。

#### 【0040】

##### [発色感度]

大倉電機社製の TH-PMD を使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー 0

． 34mJ/dot で印字を行った。印字後及び品質試験後の画像濃度はマクベス濃度計（アンバーフィルター使用）で測定した。

**【0041】****[耐水性]**

感熱記録体の表面に水滴を1滴垂らし、10秒後にティッシュペーパーで1回擦って記録面の剥がれ度合いを目視判定し、次の基準で評価した。

○：記録面の剥がれがほとんどない

△：記録面の剥がれが少しある

×：記録面の剥がれが多い

**【0042】****[印刷適性]**

UVインクで感熱記録体の表面にRI印刷を行った際の、インクの抜けの有無を次の基準で目視で評価した。

○：インクの抜けがほとんどない

△：インクの抜けが少し見られる

×：インクの抜けが多く見られる

**【0043】****[印字走行性]**

大倉電機社製のTH-PMDを使用し、作成した感熱記録体に印加エネルギー0．34mJ/dot で印字を行った際の、ヘッドカス付着の有無について次の基準で評価した。

○：ヘッドカス付着が見られない

△：ヘッドカス付着が少し見られる

×：ヘッドカス付着が多く見られる

**【0044】**

【表 1】

表 1

アクリル系ポリマー		単量体	配合割合 (部数)
実施例 1	a	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
実施例 2	b	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	40
		アクリル酸メチル	60
		ビニルトリメトキシシラン	5
実施例 3	c	メタクリル酸メチル	80
		アクリル酸プロピル	20
		ビニルトリメチルシラン	2
実施例 4	d	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
		アクリルニトリル	5
実施例 5	e	メタクリル酸メチル	30
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
		スチレン	20

【0045】

【表 2】

表 2

アクリル系ポリマー		単量体	配合割合 (部数)
実施例 6	f	メタクリル酸 2-エチルヘキシル	40
		アクリル酸メチル	60
		ビニルトリメトキシシラン	5
		N-メチロールアクリルアミド	50
実施例 7	g	メタクリル酸メチル	80
		アクリル酸ブチル	70
		ビニルトリメチルシラン	2
		スチレン	20
		アクリロニトリル	50
比較例 1	h	メタクリル酸メチル	100
		ビニルトリメチルシラン	2
比較例 2	i	アクリル酸メチル	100
		ビニルトリメトキシシラン	5

【0046】

【表 3】

表 3

	発色感度	耐水性	印刷適性	ヘッドカス
実施例 1	1.25	○	○	○
実施例 2	1.22	○	○	○
実施例 3	1.27	○	○	○
実施例 4	1.23	○	○	○
実施例 5	1.25	○	○	○
実施例 6	1.17	△	△	○
実施例 7	1.29	○	○	○
比較例 1	1.23	×	×	×
比較例 2	1.21	×	×	×
比較例 3	1.22	○	×	×
比較例 4	1.23	×	×	○
比較例 5	1.23	×	○	△

【0047】

## 【発明の効果】

上記から明らかなように、本発明の感熱記録体は、感熱記録層の強度が向上し、耐水性および印刷適性が良好なものである。また、ヘッドカス付着の発生がなく印字走行性に優れるため、極めて実用的価値が高い。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐水性に優れるとともに、印刷適性が良好で、さらに印字の際のヘッドへのカス付着が防止された感熱記録体の提供。

【解決手段】 支持体上に、無色または淡色の塩基性ロイコ染料および顕色剤を主成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録体において、該感熱記録層中に、単量体成分としてアクリル酸アルキル、メタクリル酸アルキルおよびビニルシランを共重合して得られるアクリル系ポリマーとコロイダルシリカとを含有する感熱記録体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-174132
受付番号	50301020352
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成15年 6月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 6月18日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 1 7 4 1 3 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 1 8 3 4 8 4 ]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 4 月 7 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都北区王子 1 丁目 4 番 1 号
氏 名	日本製紙株式会社